



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03813035.1

[43] 公开日 2005 年 8 月 24 日

[11] 公开号 CN 1659481A

[22] 申请日 2003.5.27 [21] 申请号 03813035.1

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 7 [33] US [31] 60/386,800

[86] 国际申请 PCT/US2003/016828 2003.5.27

[87] 国际公布 WO2003/104900 英 2003.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.6

[71] 申请人 马林克罗特贝克公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 许建斌

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 包含氧化剂和有机溶剂的微电子清洁组合物

[57] 摘要

适用于清洁具有二氧化硅、低 κ 或高 κ 电介质和铜或铝金属化的微电子结构的清洁组合物包含氧化剂和选自酰胺、砒、环丁烯砒、硒代砒和饱和醇的极性有机溶剂，及任选的其它组分。

1. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物的清洁组合物，所述清洁组合物包含：
- 5 氧化剂；
选自酰胺、砜、环丁烯砜、砒代砜和饱和醇的极性有机溶剂；
和任选地一种或多种以下组分：
酸、碱、腐蚀抑制共溶剂、螯合剂或金属络合剂、氧化剂稳定剂、腐蚀抑制剂、金属腐蚀抑制剂、氟化物、表面活性剂和水。
- 10 2. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其中所述极性有机溶剂选自 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)、二甲基吡啶酮(DMPD)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、环丁砜、3-甲基环丁砜、正丙基砜、正丁基砜、甲基砜、环丁烯砜、3-甲基环丁烯砜、乙二醇、丙二醇、丙三醇和六氟异丙醇。
- 15 3. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其中所述氧化剂是过氧化氢。
4. 权利要求 2 所述的清洁组合物，其中所述氧化剂是过氧化氢。
5. 权利要求 4 所述的清洁组合物，其中所述组合物也包含存在于组合物中的选自氢氧化铵、氢氧化四烷基铵和胆碱氢氧化物的碱。
- 20 6. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其中所述极性有机溶剂是环丁砜及所述氧化剂是过氧化氢。
7. 权利要求 6 所述的清洁组合物，其中所述组合物也包含存在于组合物中的作为金属螯合剂的反-1,2-环己烷二胺四乙酸。
8. 权利要求 6 所述的清洁组合物，其中所述组合物也包含存在于组合物中的乙二胺四(亚甲基磷酸)。
- 25 9. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其中所述氧化剂是过氧化氢及所述极性有机溶剂是 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮。
10. 权利要求 9 所述的清洁组合物，其中所述组合物也包含存在于组合物中的作为金属螯合剂的反-1,2-环己烷二胺四乙酸和作为碱的氢氧化四烷基铵。
- 30 11. 权利要求 6 所述的清洁组合物，其中所述组合物也包含存在于组合物中的作为金属螯合剂的反-1,2-环己烷二胺四乙酸和作为碱的氢氧化铵。

12. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其包含环丁砜、氢氧化四甲基铵、反-1,2-环己烷二胺四乙酸、过氧化氢和水。
13. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其包含环丁砜、氢氧化四甲基铵、乙二胺四(亚甲基膦酸)、过氧化氢和水。
- 5 14. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其包含环丁砜、氢氧化四甲基铵、乙二胺四(亚甲基膦酸)、乙二醇、过氧化氢和水。
15. 权利要求 1 所述的清洁组合物，其包含二甲基哌啶酮、反-1,2-环己烷二胺四乙酸、氢氧化四甲基铵、过氧化氢和水。
16. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 10 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 1 的组合物。
17. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 15 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 2 的组合物。
18. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 20 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 3 的组合物。
19. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 25 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 4 的组合物。
20. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 30 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 5 的组合物。
21. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 6 的组合物。
22. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂 和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 7 的组合物。
23. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀

剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 8 的组合物。

24. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 9 的组合物。

5 25. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 10 的组合物。

26. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 11 的组合物。

27. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 12 的组合物。

28. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 13 的组合物。

29. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 14 的组合物。

20 30. 一种用于从微电子基底清洁光致抗蚀剂或残留物的方法，所述方法包含将基底与清洁组合物接触足够的时间以从微电子基底清洁光致抗蚀剂和残留物，其中所述清洁组合物包含权利要求 15 的组合物。

31. 权利要求 25 所述的方法，其中所述被清洁的微电子结构的特征在于存在铜金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

25 32. 权利要求 26 所述的方法，其中所述被清洁的微电子结构的特征在于存在铝金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

33. 权利要求 27 所述的方法，其中所述被清洁的微电子结构的特征在于存在铜金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

30 34. 权利要求 28 所述的方法，其中所述被清洁的微电子结构的特征在于存在铜金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

35. 权利要求 29 所述的方法，其中所述被清洁的微电子结构的特征在

于存在铜金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

36. 权利要求 30 所述的方法, 其中所述被清洁的微电子结构的特征在于存在铜金属化和选自二氧化硅、低 κ 电介质和高 κ 电介质的电介质。

包含氧化剂和有机溶剂的微电子清洁组合物

5 技术领域

本发明涉及用于清洁微电子基底的方法和清洁组合物，以及具体涉及对以二氧化硅、敏感的低 κ 或高 κ 电介质和铜金属化(copper metallization)为特征的微电子基底以及Al或Al(Cu)金属化的基底有用并具有改进相容性的清洁组合物。本发明也涉及该清洁组合物用于剥离光致抗蚀剂
10 (photoresist)、清洁来自等离子过程生成的有机化合物、有机金属化合物和无机化合物的残留物、清洁从如化学机械抛光的平整过程(planarization process)中产生的残留物，以及在平整浆料残留物中用作添加剂的用途。

背景技术

15 在微电子领域中，已经建议使用许多光致抗蚀剂剥离剂和残留物去除剂作为生产线下游或后端(back end)的清洁剂。在制造过程中光致抗蚀剂薄膜沉积在晶片基底上，然后在薄膜上成像电路图案。烘焙后，未聚合的抗蚀剂用光致抗蚀剂展开剂(developer)除去。然后通过反应性等离子体蚀刻气体或化学蚀刻剂溶液将所得到的图像转印至底层材料，该材料通常是电介
20 质或金属。蚀刻气体或化学蚀刻剂溶液选择性蚀刻基底上未被光致抗蚀剂保护的区域。

另外，在蚀刻步骤终止后，抗蚀剂掩膜(mask)必须从晶片的保护区除去，从而可以进行最终的抛光操作。这可以在等离子体灰化步骤中通过采用合适的等离子体灰化(ashing)气体或湿法化学剥离剂完成。然而，寻找用于除
25 去该抗蚀剂掩膜材料而对金属电路没有如腐蚀、溶解或钝化等负面影响的合适清洁组合物，已证实是有问题的。

随着微电子制造集成水平的提高以及图案化微电子器件尺寸的减小，在本领域中使用铜金属化、低 κ 和高 κ 电介质变得越来越普遍。这些材料对寻找可接受的清洁剂组合物提出了另外的挑战。先前开发的用于“传统”
30 或“常规”半导体器件(含有Al/SiO₂或Al(Cu)SiO₂结构)的许多工艺技术组合物不能用于铜金属化的低 κ 或高 κ 电介质结构。例如，羟胺类剥离剂或残

留物除去剂组合物成功地用于清洁由铝金属化的器件，但对那些由铜金属化的器件实际上不合适。同样，如果不在组合物中作出重大调整，许多铜金属化的/低 κ 剥离剂不适合铝金属化的器件。

已经证实在等离子蚀刻和/或灰化过程后这些蚀刻和/或灰化残留物的去除是有问题的，特别对具有低 κ 电介质材料的基底和由铜金属化的那些基底。无法完全除去或抵消这些残留物会导致湿气的吸收和对金属结构引起腐蚀的不希望物质的形成。电路材料被这些不希望的物质腐蚀，并在电路线路(circuitry wiring)中产生不连续性以及不希望地增加电阻。

迄今为止，氧化剂使用在主要为水溶液形式的清洁组合物中。已知氧化剂如普通使用的过氧化氢和过酸容易发生反应或易于分解，特别是在有机溶剂基质(通常应用在剥离剂组合物中)中。在这些例子中，氧化剂被消耗，对所期望的应用变得无法得到。另外，含有氧化剂的微电子清洁组合物经常显示出差的产品稳定性，特别在存在大量的(10重量%或更多的)有机溶剂，以及在较高的pH范围内和高的处理温度下。而且，在许多组合物中，稳定剂和溶剂的使用经常会妨碍氧化剂，导致在清洁过程中进行有效氧化/还原反应的能力降低。

发明内容

因此，需要适合后端清洁操作的微电子清洁组合物，其中该组合物是有效的清洁剂，且能用于剥离光致抗蚀剂和清洁来自等离子过程生成的有机化合物、有机金属化合物和无机化合物的残留物，清洁如CMP的平整过程产生的残留物，和在平整浆料/液中用作添加剂，以及该组合物可用于采用铜金属化，和多孔或无孔低 κ (即 κ 值为3或更小)或高 κ (即 κ 值为20或更大)的电介质的高级互连材料(advanced interconnect materials)，以及适用于清洁常规器件，例如那些含有二氧化硅、低 κ 或高 κ 电介质的铝或铝(铜)金属化的器件。本发明涉及包含氧化剂的清洁组合物，该组合物是用于清洁所有这些器件的有效清洁剂。

已经发现以下配制剂能提供普遍可接受的清洁组合物，该配制剂包含氧化剂和与氧化剂发生最小程度的反应或不发生反应的某些极性有机溶剂，以及特别是能帮助稳定该氧化剂的那些溶剂。还已发现具有良好氢键键合能力的溶剂可提供包含这些氧化剂的配制剂。本发明的清洁组合物通

常具有大约 0.1-0.3wt%氧化剂和大约 1-99.9wt%具有良好氢键键合能力的极性有机溶剂。本发明的清洁组合物也可任选包含水和/或相容的酸或碱(alkaline base)、螯合剂、共溶剂、氧化剂稳定剂、金属腐蚀抑制剂抑制剂(metal corrosion inhibitor)、表面活性剂和氟化物。尽管在本发明的清洁组合物中碱是任选的组分，但优选存在碱，这是因为尽管不是必需的，但清洁组合物具有碱性 pH 是优选的。碱存在的量为 0 至大约 30 重量%，优选存在的量为大约 0.1-10 重量%。在本说明书中提供的重量百分数基于清洁组合物的总重量。

10 具体实施方式

本发明的新型后端清洁组合物将包含一种或多种任意的氧化剂和极性有机溶剂。该清洁组合物可配制为高含水性、半含水性或有机溶剂类的配制剂。清洁组合物可以只和其它溶剂单独使用，或与酸和碱结合使用。本发明的清洁组合物可用于大范围的 pH 和温度的加工/操作条件，及可用于有效除去光致抗蚀剂、后等离子体(post plasma)蚀刻/灰化残留物、牺牲(sacrificial)光吸收材料和防反射涂层(ARC)。另外，发现用本发明的清洁组合物容易清洁难以清洁的样品，例如高度交联或硬化的光致抗蚀剂和含有含钛物质(如钛、氧化钛和氮化钛)或含钽物质(如钽、氧化钽和氮化钽)的结构。

20 本发明的组合物可以含有适合用于微电子清洁组合物的任何氧化剂。这些氧化剂的例子，可提及例如，过氧化物，特别是过氧化氢，来自过氧化氢和含氧酸、乙酸氧锆和偶氮化合物的过氧水合物(peroxyhydrates)的分子加合物，例如过碳酸钠、高硼酸钠，以及高碘酸盐(IO_4^-)、高硼酸盐、高锰酸盐(MnO_4^-)、过硫酸氢盐(hydrogen persulfates)、过硫酸盐和烷氧基卤化物如 t-BuOCl。也可以采用从 H_2O_2 和有机分子的取代反应得到的其它过氧化物，但较不优选。实例包括烷基过氧化物、过氧酸、二酰基过氧化物和酮过氧化物。也可以采用 H_2O_2 和无机分子的相似取代产物如过氧硫酸。在本发明的清洁组合物中使用的氧化剂的量为大约 0.1-30 重量%，优选为大约 0.1-5 重量%，更优选为大约 1-5 重量%。优选的氧化剂是过氧化氢(H_2O_2)，
30 优选采用 3-30%的水溶液。

所述有机溶剂是具有氢键键合能力以及与氧化剂发生最小程度的反应

或不发生反应的极性有机溶剂。该有机溶剂包括酰胺、砜、环丁烯砜(sulfolene)、硒代砜(selenone)和饱和醇。在优选的溶剂中,可提及环丁砜(四氢噻吩-1,1-二氧化物)、3-甲基环丁砜、正丙基砜、正丁基砜;环丁烯砜(2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物)、3-甲基环丁烯砜;酰胺如 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)、二甲基哌啶酮(DMPD)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺;和饱和醇如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇和六氟异丙醇。有机溶剂组分可以包括一种或多种该溶剂,并且在组合物中存在的量通常为大约 1-99.9 重量%,优选为大约 10-90 重量%,最优选为大约 30-80 重量%。这些溶剂对酸性和碱性条件具有抵抗力并且不会和氧化剂结合得太牢固。另外,通过相互作用如氢键键合形成稳定的络合物它们能够稳定氧化剂,如过氧化氢。

水可存在于清洁组合物中,并且水存在时,存在的量为大约 0.1-98 重量%,优选为大约 10-60 重量%,最优选为大约 15-50 重量%。水可作为其它组分的水性部分和/或作为另外添加的水而存在。

碱是作为本发明清洁组合物的任选但通常是优选的组分而存在的。碱存在的量可以为 0 至大约 30 重量%,优选为大约 0.1-10 重量%,最优选为大约 0.1-5 重量%。在清洁组合物中可以使用任何合适的碱。该碱优选为氢氧化铵或氨或非氨衍生碱(non-ammonia derived base)。正如下文公开的,当组合物是打算用来清洁铜金属化结构时,碱优选为非氨衍生碱,而当组合物是打算用来清洁含铝结构时,该碱优选为氢氧化铵、氨或与腐蚀抑制共溶剂(corrosion-inhibiting co-solvent)和/或腐蚀抑制剂(corrosion-inhibiting agent)结合的非氨衍生碱。作为合适的非氨衍生碱的例子,可提及氢氧化四烷基铵,例如分子式为 $R_4N^+OH^-$ 的那些,其中每个 R 独立为取代的或未取代的烷基,该烷基优选具有 1-22 个碳原子,且更优选具有 1-4 个碳原子。在适用于组合物的非氨衍生碱中,可提及例如,氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵、胆碱氢氧化物(choline hydroxide)等。无机碱如氢氧化钾、氢氧化钠等也可以用作所述碱。

如前面提到的,本发明的清洁组合物也可以在酸性 pH 条件下应用,并且可以使用必需量的任何合适的酸组分(例如 HCl 或 HF)以足够给予组合物酸性 pH。

清洁组合物也可以任选包括一种或多种腐蚀抑制共溶剂。在本发明的

组合物中使用的优选腐蚀抑制共溶剂具有下述通式:



其中 R_1 和 R_2 各自独立选自 H、烷基, 优选具有 1-6 个碳原子的烷基、芳基, 优选具有 3-14 个碳原子的芳基、 OR_3 和 SO_2R_4 ; n 为 2-6 的数, 优选 2 或 3; W 和 Y 各自独立选自 OR_3 和 SO_2R_4 ; 及 R_3 和 R_4 各自独立选自 H、烷基, 优选具有 1-6 个碳原子的烷基、芳基, 优选具有 3-14 个碳原子的芳基。作为该腐蚀抑制共溶剂的例子, 可提及例如, 乙二醇、丙二醇和丙三醇等。如果清洁组合物所要求的极性有机溶剂不是上述通式内的饱和醇, 则此饱和醇可作为共溶剂存在。组合物中存在的共溶剂的量为 0 至大约 80 重量%, 优选为大约 1-50 重量%, 最优选为大约 1-30 重量%。

本发明的组合物也可以包含其它腐蚀抑制剂, 优选为包含与芳香环直接键合的两个或多个 OH、 OR_6 和/或 $SO_2R_6R_7$ 基团的芳基化合物, 其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立为烷基, 优选具有 1-6 个碳原子的烷基, 或芳基, 优选具有 6-14 个碳原子的芳基。这些优选的腐蚀抑制剂的例子, 可提及邻苯二酚、焦酚、没食子酸、间苯二酚等。其它腐蚀抑制剂存在的量为 0 至大约 15 重量%, 优选为大约 0.1-10 重量%, 最优选为大约 0.5-5 重量%。

有机或无机螯合剂或者金属络合剂不是必需的, 但它们能提供实质的益处, 例如提高的产品稳定性。合适的螯合剂或络合剂的例子包括但不限于反-1,2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、锡酸盐、焦磷酸盐、亚烷基-二磷酸衍生物(如乙烷-1-羟基-1,1-二磷酸盐)、包含乙二胺、二亚乙基三胺或三亚乙基四胺官能部分的磷酸盐[如乙二胺四(亚甲基磷酸)(EDTMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)、三亚乙基四胺六(亚甲基磷酸)]。组合物中螯合剂的量为 0 至大约 5 重量%, 优选为大约 0.1-2 重量%。各种磷酸盐的金属螯合剂或络合剂如乙二胺四(亚甲基磷酸)(EDTMP)对在酸性或碱性条件下含氧化剂的本发明清洁组合物提供了更加改进的稳定性, 因而通常是优选的。

需要时, 用于氧化剂的其它稳定剂也可以用在本发明的清洁组合物中。这些稳定剂可以使用的量是 0 至大约 10 重量%, 优选大约 0.1-5 重量%。这些稳定剂的例子包括但不限于, N-乙酰苯胺和硅酸酯, 优选为不含金属离子的硅酸酯如硅酸四烷基铵(包括羟烷基和烷氧烷基), 其中烷基优选包含 1-4 个碳原子。在这些硅酸酯中有原硅酸四乙酯、四(2-羟乙基)原硅酸酯等。

任选的：可以使用其它金属腐蚀抑制剂，如苯并三唑，其含量为 0 至大约 5 重量%，优选为大约 0.1-2 重量%。

清洁组合物也可以任选包含表面活性剂，例如二甲基己炔醇 (Surfynol-61)、乙氧化四甲基癸炔二醇(Surfynol-465)、聚四氟亚乙基十六烷
5 氧基丙基甜菜碱(Zonyl FSK), Zonyl FSH 等。表面活性剂存在的量通常为 0 至大约 5 重量%，优选大约 0.1-3 重量%。

清洁组合物也可以在清洁组合物中任选包含氟化物，例如，氟化四甲基铵、氟化四丁基铵和氟化铵。其它合适的氟化物包括，例如氟硼酸盐、
10 氟硼酸四丁基铵、六氟化铝、氟化锑等。氟化物组分存在的量为 0 至大约 10 重量%，优选为大约 0.1-5 重量%。

在下表 1-9 中列出了本发明的清洁组合物的例子。

在下表中所用的缩写词如下。

HEP=1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮

TMAH=氢氧化四甲基铵

15 TMAF=氟化四甲基铵

ACA=N-乙酰苯胺

CyDTA=反-1,2-环己烷二胺四乙酸

TEOS=原硅酸四乙酯

DMPD=二甲基哌啶酮

20 SFL=环丁砜

TMAS=硅酸四甲基胺

EG=乙二醇

CAT=邻苯二酚

EHDP=乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐

25 EDTMP=乙二胺四(亚甲基膦酸)

1 N HCl=1 当量浓度盐酸

NH₄OH=氢氧化铵

CH=胆碱氢氧化物

水=来自组分水溶液的水之外加入的水

30 在下表中，组合物 XM-188、XM-188A 和 XM-191 也指下列组合物，其中括号内表示的是列出组分的重量份数。

XM-188=SFL(300), 水(75), 25%TMAH(25), CyDTA(2.3)

XM-188A=SFL(150), 水(60), 25%TMAH(17.5), EDTMP(1.8)

XM-191=SFL(150), 水(60), 25%TMAH(17.5), EDTMP(1.8), EG(30)

5 表 1

组合物/重量份数

组分	A	B	C	D	E	F	G
HEP	30	30	30	30		60	
25% TMAH	2	2.6	2	2	2	5	5
ACA	0.2	0.2					
CyDTA		0.2				0.4	0.4
TEOS			1				
DMPD					30		60
SFL							
EG							
CAT							
60% EHDP							
EDTMP							
TMAF							
10% TMAH							
29% NH ₄ OH							
30% H ₂ O ₂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5
水	15	15	15	15	15	30	30
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

表 2

组合物/重量份数

组分	H	I	J	K	L	M	N
HEP	30						
25% TMAH	1	10	8.8		4	3	4.9
ACA							
CyDTA		0.92			0.35		0.24
TEOS							
DMPD							
SFL		120			50	30	37
EG					10		
CAT							
60% EHDP						0.24	0.29
EDTMP							
TMAF							
10% TMAH	1						
29%NH ₄ OH							
30% H ₂ O ₂	2	10	8.8	2.5	4.2	2.5	4
水	15	60					9
XM-188			40	40			
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

表 3

组合物/重量份数

组分	O	P	Q	R	S	T	U
HEP							
25% TMAH	5	20	4.4		7.8		
ACA							
CyDTA							
TEOS							
DMPD							
SFL		200	37.5		42.5		
EG						10.3	15
CAT							
60% EHDP	1.5	2.6					
EDTMP			0.68				
TMAF							2
10% TMAS							
29% NH ₄ OH							
30% H ₂ O ₂	19.2	18.7	4.8	5	4.3		5
水	20	70	22.5		10.6	3.5	
XM-188	200					40	
XM-188A				57.4			40
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

表 4

组合物/重量份数

组分	V	W	X	Y	Z	AA	BB
HEP							
25% TMAH							
ACA							
CyDTA	0.39				0.39		
TEOS							
DMPD							
SFL	50			50	50	50	40
EG		15	15				
CAT		3			3.5	3.5	1.5
60% EHDP							
EDTMP				0.6		0.6	0.6
TMAF							
10% TMAS							
29% NH ₄ OH	1.4			1.9	1.4	1.9	2
30% H ₂ O ₂	6.4	5.8	5.5	7.2	6.7	6.7	7.6
水	12.5			20	12.5	20	30
XM-188		40	40				
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

表 5

组合物/重量份数

组分	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II
HEP							
25% TMAH			2				
ACA							
CyDTA	0.39						
TEOS							
DMPD							
SFL	50	50		60		60	
EG					50		
CAT							
60% EHDP							
EDTMP		0.6					
TMAF							
10% TMAS							
29%NH ₄ OH	1.7	2.2					
30% H ₂ O ₂	7	7.3	5	5	5	6.2	2.5
水	12.5	20					
XM-188							40
XM-188A			57				
XM-191							
1N HCl						1	
20% CH							

表 6

组合物/重量份数

组分	JJ	KK	LL	MM	NN	OO
HEP						
25% TMAH	5	5	6		5	6
ACA						
CyDTA						
TEOS						
DMPD						
SFL						
EG						
CAT						
60% EHDP						
EDTMP						
TMAF						
10% TMAS						
29%NH ₄ OH						
30% H ₂ O ₂	7	7.5	6	2.5	7	6
水		5				
XM-188			80	40		80
XM-188A						
XM-191	62.5	64.5			62.5	
1N HCl						1
20% CH						

表 7

组合物/重量份数

组分	PP	QQ	RR	SS	TT	UU	VV
HEP							
25% TMAH	25	25	20	25	17.5	17.5	2.5
ACA							
CyDTA	3	3	2.5	1.5			0.23
TEOS							
DMPD							
SFL	300	300	300	300	150	150	30
EG	5				40	20	15
CAT							3
60% EHDP							
EDTMP					1.8	1.8	
TMAF							
10% TMAH							
29% NH ₄ OH							
30% H ₂ O ₂	36.8	37.3	36.7	37.2	26	24	5.8
水	35	45	45	45	50	50	7.5
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

表 8

组合物/重量份数

组分	WW	XX	YY	ZZ	AAA	BBB	CCC
HEP							
25% TMAH					3.1	7.5	
ACA							
CyDTA	0.39		0.39		0.28	1.2	0.8
TEOS							
DMPD						7.5	
SFL	50	50	50	50	74		75
EG							
CAT	3.5	3.5					
60% EHDP							
EDTMP		0.6		0.6			
TMAF							
10% TMAH							
29% NH ₄ OH	1.4	1.9	1.4	1.9			
30% H ₂ O ₂	6.8	7.6	6.4	7.25	14.7	13.6	14
水	12.5	20	12.5	20	40	25	25
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							12

表 9
组合物/重量份数

组分	DDD	EEE
HEP		75
25% TMAH	6.25	7.5
ACA		
CyDTA	0.6	1.2
TEOS		
DMPD		
SFL		
EG	75	
CAT		
60% EHDP		
EDTMP		
TMAF		
10% TMAH		
29% NH ₄ OH		
30% H ₂ O ₂	13.4	13.6
水	25	25
XM-188		
XM-188A		
XM-191		
1N HCl		

5 通过下表 10 中的蚀刻速率数据说明本发明清洁组合物对铜和铝的蚀刻速率。使用下述测试程序确定蚀刻速率。

采用大约 13×50mm 的铝箔或铜箔的薄片。测量箔片厚度。在用 2-丙醇、蒸馏水和丙酮清洁箔片后，将箔片放入干燥箱干燥。然后将清洁和干燥过的箔片放入盖子松开的瓶中，瓶中有预热过的本发明清洁组合物，并将其置于指定温度的真空箱中 2 到 4 个小时。在进行处理和从箱和瓶中取出后，用大量的蒸馏水冲洗清洁过的箔片，并放入干燥箱中干燥大约 1 小时，然后使其冷却至室温，再根据重量损失或重量变化来确定蚀刻速率。

表 10

表 1-6 的组合物	45°C 下 Al 的 蚀刻速率 (Å/min)	65°C 下 Al 的 蚀刻速率 (Å/min)	45°C 下 Cu 的蚀刻速率 (Å/min)	65°C 下 Cu 的蚀刻速率 (Å/min)
V	6	39		
W	3	12		
Y	8	39		
Z	21	70		
AA	9	18		
BB		20		
CC		19		
DD		29		
II				3
EE				8
JJ				<1
KK				<1
LL				1.2
MM				2.6
羟胺类剥离剂 (EKC-265)	相容的	相容的	不相容的	不相容的

通过下面的测试程序评估本发明的组合物 JJ 和 NN(表 6)对各种电介质的层间电介质(ILD)蚀刻速率。

- 5 采用 Rudolph 干涉仪测量晶片的膜厚度。在指定温度下将晶片(硅晶片上沉积有 ILD 材料)浸入指定的清洁组合物中 30 分钟,接着用去离子水冲洗并在氮气流动/气流下干燥。然后在处理之后再次测量厚度,并根据膜厚的变化计算指定处理方法产生的蚀刻速率。

10 下列是组合物 JJ(表 11)、组合物 NN(表 12)、组合物 HH(表 13)、组合物 FF(表 14)和组合物 GG(表 15)的 IDL 蚀刻速率。

表 11

电介质	蚀刻速率@70°C (Å/min)
掺杂碳的氧化物(CDO)	<1
氮化硅(SiN)	<1
原硅酸四乙酯(pTEOS)	<1
SiLK™ 有机聚合物	<1
氟化硅酸盐玻璃(FSG)	<1
FOX-16™ 可流动的氧化物	<1
Coral™ 掺杂碳的氧化物	3
Black Diamond™ 掺杂碳的氧化物	9.5

表 12

电介质	蚀刻速率@70°C (Å/min)
掺杂碳的氧化物(CDO)	<1
氮化硅(SiN)	<1
原硅酸四乙酯(pTEOS)	<1
SiLK™ 有机聚合物	<1

5

表 13

电介质	蚀刻速率@60°C (Å/min)
掺杂碳的氧化物(CDO) n=1.40	<1
氮化硅(SiN) n=2.0	3
原硅酸四乙酯(pTEOS) n=1.46	1
SiLK™ 有机聚合物 n=1.63	<1

表 14

电介质	蚀刻速率@60°C (Å/min)
掺杂碳的氧化物(CPO) n=1.40	<1
氮化硅(SiN) n=2.0	2

原硅酸四乙酯 (pTEOS) n=1.46	1
SiLK™ 有机聚合物 n=1.63	<1

表 15

电介质	蚀刻速率@60°C(Å/min)
掺杂碳的氧化物(CPO) n=1.40	<1
氮化硅(SiN) n=2.0	2
原硅酸四乙酯 (pTEOS) n=1.46	1
SiLK™ 有机聚合物 n=1.63	<1

5 本发明的组合物的清洁能力也可以通过下面的测试进行说明，其中将包含下列结构的晶片，即光致抗蚀机/掺杂碳的氧化物/氮化硅/铜(被氮化硅穿通以露出铜)的晶片的微电子结构放入指定温度的清洁溶液中浸泡指定时间，然后用水冲洗、干燥，并通过 SEM 检查测定清洁度。结果列于表 16 中。

10 表 16

组合物	G	H	OO
清洁条件	35°C/30 min	55°C/20 min	70°C/20 min
和结果	100% 清洁	100% 清洁	100% 清洁

15 本发明的组合物的清洁能力也可以通过下面的测试进行说明，其中将包含下列结构(即 TiN/Al/TiN/Ti/Si)的铝晶片的微电子结构放入指定温度的清洁溶液中浸泡指定时间，然后用水冲洗、干燥，并通过 SEM 检查测定清洁度。结果列于表 17 中。

表 17

组合物	VV
清洁条件	55°C/20 min
和结果	100%清洁，具有极好的基底相容性

本发明的清洁组合物的铝蚀刻速率也可用下表 18 中的蚀刻速率数据进

行说明。该蚀刻速率利用下列的测试程序进行测定。

采用大约 13×50mm 的铝箔或铜箔的薄片。测量箔片厚度。在用 2-丙醇、蒸馏水和丙酮清洁箔片后，将箔片放入干燥箱干燥。然后将清洁和干燥过的箔片放入盖子松开的瓶中，瓶中有预热过的本发明清洁组合物，并将其置于指定温度的真空箱中 2 到 4 个小时。在进行处理和从箱和瓶中取出后，用大量的蒸馏水冲洗清洁过的箔片，并放入干燥箱中干燥大约 1 小时，然后使其冷却至室温，再根据重量损失或重量变化来确定蚀刻速率。

表 18

表 7 和 8 的组合物	45℃下铝蚀刻速率(Å/min)
VV	3
WW	21
XX	9
YY	6
ZZ	8

10

尽管已经参考本发明的具体实施方式描述了本发明，但应理解在不偏离在此公开的创造性概念的实质和范围内，可以进行变化、修改和变更。因此，旨在包含落入所附权利要求书的范围和实质内的所有变化、修改和变更。